

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08G 12/34		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/30422
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. Oktober 1996 (03.10.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/01024		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, HU, JP, KR, LT, LV, MD, NO, NZ, PL, RO, RU, SI, SK, TR, UA, US, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldeatum: 9. März 1996 (09.03.96)			
(30) Prioritätsdaten: A 523/95 24. März 1995 (24.03.95)		AT	Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): AGROLINZ MELAMIN GMBH [AT/AT]; St.-Peter-Strasse 25, A-4021 Linz (AT).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): PIEH, Stefan [AT/AT]; Forsthausstrasse 39a, A-4060 Leonding (AT). HEGER, Friedl [AT/AT]; Altenbergerstrasse 5, A-4040 Linz (AT). CONTI, Natale [IT/IT]; Via Monte Legnone, 15, I-21030 Varese (IT). CAMAIONI, Domenico [IT/IT]; Via Rovereto, 24, I-21052 Busto Arsizio (IT).			
(74) Anwalt: KUNZ, Ekkehard; Agrolinz Melamin GmbH, St.-Peter-Strasse 25, A-4021 Linz (AT).			
(54) Title: MODIFIED MELAMINE RESINS AND THEIR USE IN THE MANUFACTURE OF POST-FORMING LAMINATES			
(54) Bezeichnung: MODIFIZIERTE MELAMINHARZE UND DEREN VERWENDUNG ZUR HERSTELLUNG VON POST-FORMING-LAMINATEN			
(57) Abstract			
The invention concerns modified melamine-formaldehyde resins made by condensing formaldehyde, melamine and a modifying agent, the resins containing amines of the formulae: (Ia) NR ₄ R ₅ -R ₁ -X and/or (Ib) NR ₄ R ₅ -R ₂ -Y-R ₃ -X in which R ₁ and R ₃ may be the same or different and, depending on the nature of X, may be a straight-chain or branched-chain or cyclic C ₁ -C ₁₂ alkyl or alkylen group, R ₂ is a straight-chain or branched-chain or cyclic C ₁ -C ₁₂ alkylen group, R ₄ and R ₅ may be the same or different and are H or a straight-chain or branched-chain C ₁ -C ₁₂ alkyl group, X may be hydrogen, OH or NR ₄ R ₅ and Y may be -O- or -NH-, the molar ratio of formaldehyde to melamine being 1.2 to 2.5. The invention also concerns the use of such resins in the manufacture of post-forming laminates.			
(57) Zusammenfassung			
Modifizierte Melamin-Formaldehydharze aus einem Kondensat aus Formaldehyd, Melamin und ein Modifizierungsmittel, enthaltend Amine der Formeln (Ia) NR ₄ R ₅ -R ₁ -X und/oder (Ib) NR ₄ R ₅ -R ₂ -Y-R ₃ -X, in denen R ₁ und R ₃ gleich oder verschieden sein können und in Abhängigkeit von der Bedeutung von X einen linearen oder verzweigten oder cyclischen C ₁ bis C ₁₂ -Alkyl- oder Alkylenrest und R ₂ einen linearen oder verzweigten oder cyclischen C ₁ bis C ₁₂ -Alkylenrest bedeuten, R ₄ und R ₅ gleich oder verschieden sein können und H oder einen linearen oder verzweigten C ₁ bis C ₁₂ -Alkylrest bedeuten und X Wasserstoff, OH oder NR ₄ R ₅ und Y -O- oder -NH- sein kann, bestehen, wobei das molare Verhältnis von Formaldehyd zu Melamin 1,2 bis 2,5 beträgt, sowie deren Verwendung zur Herstellung von post-forming-Laminaten.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Modifizierte Melaminharze und deren Verwendung zur Herstellung von post-forming-Laminaten

Melaminharz-Lamine auf Basis von imprägnierten Papieren finden aufgrund ihrer guten Lichtechnik, Abriebfestigkeit, Chemikalienbeständigkeit, Glutbeständigkeit und Oberflächenhärte ein großes Einsatzgebiet als Dekor- und Schutzoberflächen.

Derartige Schichtpreßstoffe, die durch Imprägnieren von Trägerbahnen aus Textilien, Papier oder Glasvliesen mit wäßrigen Lösungen von Melamin-Formaldehyd-Vorkondensaten und anschließendes Trocknen und Aushärten bei Temperaturen von über 100°C erhalten werden, sind beispielsweise in EP-A-0 077 067 beschrieben. In der EP-B1-O 268 809 sind Melaminharzfolien beschrieben, die durch Beschichten von Papieren mit einer mindestens 70 Gew.%igen wäßrigen Lösung eines methylveretherten Melaminharzes erhalten werden.

Der Nachteil dieser bekannten Melaminharze und Melaminharz-Lamine liegt insbesondere darin, daß sie beim Aushärten eine relativ große Schwindung aufweisen, daß ihre mechanischen Eigenschaften, wie beispielsweise Kochwasserresistenz, in vielen Fällen nicht ausreichend sind, und daß sie vor allem sehr spröde sind und keine post-forming-Eigenschaften aufweisen.

Aus US 4,424,261 ist bekannt, daß die Verwendung von Hydroxyalkylmelaminen als Modifizierungsmittel für Melamin-Formaldehydharze zu einer Verbesserung der post-forming-Eigenschaften führt. Der Nachteil dieser Modifizierungsmittel ist jedoch deren Instabilität, wodurch sie nicht leicht verfügbar und weiters nur schwer handhabbar sind, da sie stark zur Vernetzung mit sich selbst neigen.

Andere Modifizierungsmittel, wie beispielsweise Guanamine, die zu post-forming-Eigenschaften der Harze führen, sind in EP-A1-O 561 432 beschrieben. Guanamine, besonders solche mit aromatischen Kernen wie Benzoguanamin, weisen jedoch keine ausreichende Resistenz gegen Licht auf, wodurch die modifizierten Harze leicht vergilben. Weiters wirkt sich die geringe Löslichkeit

der Guanamine im Reaktionsmedium nachteilig auf den Herstellprozeß der Harze aus.

Es war somit notwendig ein Modifizierungsmittel für Melaminharze zu finden, das die Nachteile der bisher bekannten Modifizierungsmittel nicht aufweist und die post-forming-Eigenschaften der Melaminharze ohne ihre Kochwasserresistenz zu reduzieren stark verbessert.

Unerwarteterweise wurde nun gefunden, daß derartige Melaminharze durch Verwendung spezieller Amine als Modifizierungsmittel erhalten werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind demnach modifizierte Melamin-Formaldehydharze, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie aus einem Kondensat aus Formaldehyd, Melamin und einem Modifizierungsmittel, enthaltend Amine der Formeln

NR₄R₅ - R₁ - X Ia und/oder

NR₄R₅ - R₂ - Y - R₃ - X Ib

in denen R₁ und R₃ gleich oder verschieden sein können und in Abhängigkeit von der Bedeutung von X einen linearen oder verzweigten oder cyclischen C₁ bis C₁₂-Alkyl- oder Alkylenrest und R₂ einen linearen oder verzweigten oder cyclischen C₁ bis C₁₂-Alkylenrest bedeuten, R₄ und R₅ gleich oder verschieden sein können und H oder einen linearen oder verzweigten C₁ bis C₁₂-Alkylrest bedeuten und X Wasserstoff, OH oder NR₄R₅ und Y -O- oder -NH- sein kann, bestehen, wobei das molare Verhältnis von Formaldehyd zu Melamin 1,2 bis 2,5 beträgt.

Die erfindungsgemäßen Melaminharze sind somit durch Amine der Formeln Ia und/oder Ib modifiziert.

In den Formeln Ia und Ib bedeuten R₁ und R₃, in Abhängigkeit der Bedeutung von X, einen C₁ bis C₁₂-Alkyl- oder Alkylenrest, der linear, verzweigt oder cyclisch sein kann. Beispiele dafür sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Hexyl, Decyl, Dodecyl, Methylen, Ethylen, n-Propylen,

i-Propylen, n-Butylen, sek.-Butylen, tert.-Butylen, Hexylen, Decylen, Dodecylen, Cyclohexyl oder Cyclodecyl. Cyclische Reste können dabei gegebenenfalls durch weitere Alkylgruppen substituiert sein.

Bevorzugt sind lineare, verzweigte oder cyclische C₁ bis C₆-Alkyl- oder Alkylenreste.

R₂ bedeutet in der Formel Ib einen wie oben definierten linearen, verzweigten oder cyclischen C₁-C₁₂-Alkylenrest. Bevorzugt sind lineare, verzweigte oder cyclische C₁-C₆-Alkylenreste. R₄ und R₅ können in den Formeln Ia und Ib gleich oder verschieden sein und H oder einen wie oben definierten linearen oder verzweigten C₁ bis C₁₂-Alkylrest bedeuten. Bevorzugt bedeuten R₄ und R₅ Wasserstoff.

X kann in den Formeln Ia und Ib Wasserstoff, ein Hydroxyl- oder ein Aminrest sein. Unter Aminrest sind dabei sowohl primäre, sekundäre als auch tertiäre Aminreste der Formel -NR₄R₅ zu verstehen, wobei R₄ und R₅ wie oben definiert sind.

Y bedeutet in der Formel Ib -O- oder -NH-.

Beispiele für Amine der Formeln Ia und Ib sind

Ethylamin, Butylamin, Hexylamin, Methoxypropylamin, Ethoxypropylamin, Ethylendiamin, Propylendiamin, Hexylendiamin, Diglycolamin oder Isophorondiamin.

Bevorzugt sind Amine wie etwa Ethoxypropylamin, Diglycolamin, oder Isophorondiamin.

Die Amine der Formeln Ia und Ib können sowohl als Einzelverbindung als auch als Gemisch mehrerer Amine verwendet werden. Die Menge an Amin im erfindungsgemäßen Melamin-Formaldehydharz beträgt etwa 1,5 bis 20 Gew.%, bezogen auf Melamin. Bevorzugt werden etwa 2,5 bis 15 Gew.% an Amin eingesetzt.

Die Amine der Formel Ia und Ib können gegebenenfalls zusätzliche übliche Modifizierungsmittel wie etwa Dicyandiamid, Caprolactam, ein- oder mehrwertige Alkohole wie Trimethylolpropan zugemischt werden. Die Menge an zusätzlichem

Modifizierungsmittel liegt dabei zwischen 0 und 40 Gew.% bezogen auf Melamin, bevorzugt zwischen 0 und 20 Gew.%.

Das Molverhältnis von Formaldehyd zu Melamin liegt bei den zu modifizierenden Harzen bei 1,2 : 1 bis 2,5 : 1. Bevorzugt werden Formaldehyd und Melamin in einem Molverhältnis von 1,4 bis 2,0 : 1 eingesetzt.

Die erfindungsgemäß modifizierten Melamin-Formaldehydharze werden erhalten, indem man Melamin mit Formaldehyd in bekannter Weise in wässriger Lösung kondensiert und das Modifizierungsmittel vor oder während der Kondensation in der oben genannten Menge zumischt. Die Amine werden dabei direkt dem zu modifizierenden Melamin-Formaldehydharz zugegeben. Es kann jedoch auch in einer Vorstufe ein hochmodifiziertes Melamin-Formaldehydharz durch Zugabe von 40 bis 60 Gew.% an Amin, bezogen auf Melamin, hergestellt werden. Dieses hochmodifizierte Melamin-Formaldehydharz kann dann als Modifizierungsmittel zur Herstellung der erfindungsgemäßen Melamin-Formaldehydharz (MF-Harz) eingesetzt werden. Das Gewichtsverhältnis von Modifizierungsmittel zu MF-Harz beträgt dabei 1 : 2 bis 1 : 4, bevorzugt 1 : 3.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach die Verwendung eines Melamin-Formaldehydharzes das 40 bis 60 Gew.% an Amin der Formel Ia und/oder Ib, bezogen auf Melamin, und Formaldehyd und Melamin in einem molaren Verhältnis von 1,2 bis 2,5 enthält, zur Herstellung von modifizierten Melamin-Formaldehydharzen.

Zur Beschleunigung der Reaktion bei der Modifikation der Melaminharze mit der erfindungsgemäßen Kombination können übliche Katalysatoren, wie z. B. p-Toluolsulfonsäure, in Mengen von etwa 0,1 bis 1 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge des Melaminharzes, zugesetzt werden.

Den Harzen können weiters auch hydrolysierbare Salze schwacher bis starker Carbonsäuren, Sulfonsäuren oder Mineralsäuren, beispielsweise Diethanolaminacetat, Ethanolaminhydrochlorid, Ethylendiaminacetat, Ammoniumrhodanid, Ammoniumlactat, Ethylendiaminphosphat oder das Dimethylethanolaminsalz der

p-Toluolsulfonsäure zugefügt werden, um die Härtung zu beschleunigen, ohne daß sich dadurch die Elastizität der Harze verschlechtert.

Die Kondensation der Harze wird in der Regel bis zu einer begrenzten Wasserverdünnbarkeit fortgeführt. Die so hergestellten Harze, sowie die als Modifikationsmittel verwendeten hochmodifizierten Harze können gewünschtenfalls durch Sprühtrocknung in Pulverform überführt werden. Bevorzugt werden die Harze dabei auf eine Restfeuchte von 1 - 1,5 % beispielsweise mittels eines Zentrifugal- oder eines Lufttrockners, getrocknet. Die so getrockneten Harze müssen dann vor ihrer Verwendung in Wasser gelöst werden.

Die erfindungsgemäß modifizierten Melamin-Formaldehydharze eignen sich besonders zur Herstellung von Dekor- oder Schutzoberflächen mit ausgezeichneten post-forming-Eigenschaften. Die Herstellung der Vorprodukte (Filme) der Dekor- oder Schutzoberflächen erfolgt durch Imprägnieren von Papier- oder Gewebebahnen. Papierbahnen sind bevorzugt aus Dekorpapier oder Kraftpapier. Gewebebahnen bestehen dabei bevorzugt aus einem Vlies, Gewebe oder Gelege aus Glas-, Kohle-, Keramik- oder Aramidfasern. Entsprechend den Anforderungen an die Eigenschaften der so hergestellten Laminate, können auch Gemische verschiedener Fasern, unidirektionale Endlosfasern oder mehrere Lagen gleicher oder verschiedener Verstärkungsbahnen eingesetzt werden.

Die Imprägnierung dieser Bahnen mit den erfindungsgemäß modifizierten Melamin-Formaldehydharzen erfolgt beispielsweise durch Tauchen oder Sprühen und anschließendem Abquetschen oder Rakeln bis zum gewünschten Harzgehalt der Filme. Der Harzgehalt ist vor allem von den geforderten Eigenschaften der Filme bzw. der Laminate sowie von der Art der Faserverstärkung abhängig und liegt üblicherweise bei 30 bis 60 Gew.%, bezogen auf das mit Harz imprägnierte Trägermaterial.

Entsprechend der Viskosität und Konsistenz des Melaminharzes erfolgt die Imprägnierung üblicherweise bei Temperaturen von etwa 20 bis 60°C. Um lagerfähige Filme zu erhalten, werden die Papiere im Anschluß an die Imprägnierung bei etwa 80 bis 160°C auf einen bestimmten Restfeuchtegehalt

getrocknet, wobei das leichtfließende Imprägnierharz je nach Temperatur und Länge der thermischen Behandlung mehr oder weniger unter teilweiser Aushärtung und Vernetzung reagiert.

In diesem Zustand ist der Film bei etwa Raumtemperatur lager- und transportfähig. Mehrere Lagen von imprägnierten Kraft- und Dekorpapieren werden dann bei einer Temperatur von 120 bis 180°C und unter einem Druck von 25 bis 100 bar zum Laminat verpreßt. Aufgrund der ausgezeichneten post-forming-Eigenschaften kann das Laminat unter weiterer Vernetzung des Melaminharzes bei Temperaturen von 80 bis 180°C unter Druck zum gewünschten Formteil verformt werden.

Die aus den erfindungsgemäß modifizierten Harzen erhaltenen Laminate zeichnen sich vor allem durch eine hohe Kochwasserresistenz, sowie durch eine verbesserte Elastizität ihrer Oberfläche aus, sodaß geringe Biegeradien unter Vermeidung von Rißbildung erreicht werden können.

Beispiel 1:

In einem Behälter mit Rührer und Rückflußkühler wurden 126 Teile (1mol) Melamin, 137,5 Teile (1,65 mol) an 36 %iger Formaldehydlösung, 4,6 Teile (0,027 mol) Isophorondiamin und 42,4 Teile entionisiertem Wasser bei 90°C und einem pH-Wert von 9,5 - 10 (aufrechterhalten durch Natriumhydroxyd) kondensiert bis eine Wasserverdünnbarkeit von etwa 0,2 (bei 20°C), (Volumenteile H₂O : Volumenteile Harz) erreicht war.

Beispiel 2 bis 4:

Analog Beispiel 1 wurden weitere modifizierte Melaminharze hergestellt. Der Anteil an Melamin betrug jeweils 126 Teile (1mol), der Anteil an 36 %igem Formaldehyd (FA) an entionisiertem Wasser (H₂O), das verwendete Modifizierungsmittel (MM) sowie die erreichte Wasserverdünnbarkeit (WD) sind aus Tabelle 1 ersichtlich.

Tabelle 1

Beispiel	FA	H ₂ O	MM	WD
2	141,7 T/1,7 mol	44,4 T	Ethoxypropylamin 9,6 T/0,093 mol	1,2
3	137,5 T/1,65 mol	49,2 T	Diglycolamin 13,9 T/0,132 mol	1,6
4	140 T/1,68 mol	52,4 T	Diglycolamin/Dicyandiamid 5,6 T(0,053 mol)/14 T (0,17 mol)	1,3

T Teile

Beispiel 5:

Die Harze aus Beispiel 1 bis 4 wurden mit 0,2 Gew.% Härtcr EC15 (Chemie Linz Castellanza) auf einen Trübungspunkt bei 100°C von 20 Minuten eingestellt. Anschließend wurde Dekorpapier, sowie Kraftpapier, das als Kernpapier

fungierte, imprägniert. Das Dekorpapier (95 g/m^2) enthielt 55 Gew.% Harzanteil und 6 Gew.% flüchtige Bestandteile (bezogen auf das imprägnierte Papier), das Kernpapier (80 g/m^2) enthielt 47 Gew.% Harzanteil und ebenfalls 6 Gew.% flüchtige Bestandteile (bezogen auf das imprägnierte Papier)

Eine Schicht imprägniertes Dekorpapier und 3 Lagen Kernpapier wurden sodann mit einem Druck von 30 bar bei 175°C für 20 Sekunden zusammengepreßt.

Die so erhaltenen Laminate wurden auf ihre Nachverformbarkeit und ihre Kochwasserresistenz untersucht. Die Ergebnisse sind aus Tabelle 2 ersichtlich.

Tabelle 2

	Nachverformbarkeit Durchmesser in mm(*)	Kochwasserresistenz	
		Blasenbildung nach 2 und 6 h	Wasserabsorption % EN 438-2
Beispiel 1	4	wenige kleine Blasen	12,3
Beispiel 2	3	keine Blasen	9,5
Beispiel 3	≤ 3	keine Blasen	6,8
Beispiel 4	≤ 3	keine Blasen	11,0

(*) kleinster Durchmesser um den Laminat, aufgeheizt auf 160°C , um 90° gebogen werden kann, ohne zu reißen.

Patentansprüche

1. Modifizierte Melamin-Formaldehydharze, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einem Kondensat aus Formaldehyd, Melamin und einem Modifizierungsmittel, enthaltend Amine der Formeln

$\text{NR}_4\text{R}_5 - \text{R}_1 - \text{X}$ Ia und/oder

$\text{NR}_4\text{R}_5 - \text{R}_2 - \text{Y} - \text{R}_3 - \text{X}$ Ib

in denen R_1 und R_3 gleich oder verschieden sein können und in Abhängigkeit von der Bedeutung von X einen linearen oder verzweigten oder cyclischen C₁ bis C₁₂-Alkyl- oder Alkylenrest und R_2 einen linearen oder verzweigten oder cyclischen C₁ bis C₁₂-Alkylenrest bedeuten, R₄ und R₅ gleich oder verschieden sein können und H oder einen linearen oder verzweigten C₁ bis C₁₂-Alkylrest bedeuten und X Wasserstoff, OH oder NR₄R₅ und Y -O- oder -NH- sein kann, bestehen, wobei das molare Verhältnis von Formaldehyd zu Melamin 1,2 bis 2,5 beträgt.

2. Modifizierte Melamin-Formaldehydharze nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kondensat Modifizierungsmittel in einer Menge von 1,5 bis 20 Gew.% bezogen auf Melamin, enthält.
3. Modifizierte Melamin-Formaldehydharze nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kondensat zusätzliche Modifizierungsmittel in einer Menge von 0 bis 40 Gew.%, bezogen auf Melamin, enthält.
4. Modifizierte Melamin-Formaldehydharze nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als zusätzliche Modifizierungsmittel Dicyandiamid, Caprolactam oder ein- oder mehrwertige Alkohole verwendet werden.
5. Modifizierte Melamin-Formaldehydharze nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Formaldehyd und Melamin in einem molaren Verhältnis von 1,4 : 1 bis 2 : 1 enthalten.

6. Modifizierte Melamin-Formaldehydharze nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie in flüssiger oder sprühgetrocknet in Pulverform vorliegen.
7. Verwendung eines Melamin-Formaldehydharzes, das 40 bis 60 Gew.% an Amin der Formel Ia und/oder Ib und Formaldehyd und Melamin in einem molaren Verhältnis von 1,2 bis 2,5 enthält, zur Herstellung von modifizierten Melamin-Formaldehydharzen.
8. Melaminharz-Laminate, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus mit modifizierten Melaminharzen gemäß Anspruch 1 imprägnierten Papier- oder Gewebebahnen bestehen.
9. Verfahren zur Herstellung von Melaminharz-Laminaten, dadurch gekennzeichnet, daß eine Papier- oder Gewebebahn mit einem modifizierten Melaminharz imprägniert wird, das aus einem Kondensat aus Formaldehyd, Melamin und einem Modifizierungsmittel, enthaltend Amine der Formeln

$NR_4R_5 - R_1 - X$ Ia und/oder

$NR_4R_5 - R_2 - Y - R_3 - X$ Ib

in denen R_1 und R_3 gleich oder verschieden sein können und in Abhängigkeit von der Bedeutung von X einen linearen oder verzweigten oder cyclischen C₁ bis C₁₂-Alkyl- oder Alkylenrest und R_2 einen linearen oder verzweigten oder cyclischen C₁ bis C₁₂-Alkylenrest bedeuten, R_4 und R_5 gleich oder verschieden sein können und H oder einen linearen oder verzweigten C₁ bis C₁₂-Alkylrest bedeuten und X Wasserstoff, OH oder NR₄R₅ und Y -O- oder -NH- sein kann, bestehen, wobei das molare Verhältnis von Formaldehyd zu Melamin 1,2 bis 2,5 beträgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP 96/01024

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08G12/34		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,3 859 243 (BLASING JR ELMER PAUL) 7 January 1975 see column 2, line 17 - line 36 see column 3, line 18 - line 24 see claims 1-4 --- A DATABASE WPI Section Ch, Week 7817 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A21, AN 78-31344A XP0002005698 & JP,A,53 029 357 (MATSUSHITA ELEC WORKS) , 18 March 1978 see abstract -----	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents : 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance 'E' earlier document but published on or after the international filing date 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 14 June 1996		Date of mailing of the international search report 14.07.96
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentstaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016		Authorized officer Stienon, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No

PCT/EP 96/01024

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US-A-3859243	07-01-75	AU-B-	7559874	27-05-76
		CA-A-	1018295	27-09-77
		DE-A-	2455686	28-05-75
		FR-A,B	2252362	20-06-75
		GB-A-	1451858	06-10-76
		SE-A-	7414856	28-05-75

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 96/01024

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C08G12/34		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C08G		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US,A,3 859 243 (BLASING JR ELMER PAUL) 7.Januar 1975 siehe Spalte 2, Zeile 17 - Zeile 36 siehe Spalte 3, Zeile 18 - Zeile 24 siehe Ansprüche 1-4 ----	1-9
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 7817 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A21, AN 78-31344A XP002005698 & JP,A,53 029 357 (MATSHITA ELEC WORKS) , 18.März 1978 siehe Zusammenfassung -----	
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist 'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie aufgeführt) 'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht 'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist 'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfundenischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden 'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfundenischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist '&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
14.Juni 1996	11.07.96	
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (- 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Stienon, P	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/01024

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-3859243	07-01-75	AU-B- 7559874 CA-A- 1018295 DE-A- 2455686 FR-A,B 2252362 GB-A- 1451858 SE-A- 7414856	27-05-76 27-09-77 28-05-75 20-06-75 06-10-76 28-05-75